



## AUSLEGESCHRIFT 1 080 994

C 15092 IVb/12 o

ANMELDETAG: 28. JUNI 1957

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 5. MAI 1960

## 1

In der deutschen Patentanmeldung C 14967 IV b/12o wird ein Verfahren zur direkten Herstellung von Aldehyden und Ketonen aus Kohlenwasserstoffen mit einer oder mehreren Doppelbindungen und solche enthaltenden Gemischen unter Erhaltung der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül durch Umsetzung mit wasserhaltigen Lösungen von Verbindungen der Platinmetalle beschrieben.

Es handelt sich dabei um die technische Anwendung und Verallgemeinerung einer bisher nur als Nachweisreaktion bekannten Umsetzung, nämlich der Reduktion von wäßrigen Palladiumchloridlösungen durch Äthylen zu metallischem Palladium und Salzsäure, bei der die Bildung von Acetaldehyd beobachtet wurde.

Bei diesem Verfahren werden zur Herstellung der Aldehyde und Ketone relativ große Mengen an Platinmetallverbindung benötigt. Diese Verbindungen können zwar nach beendeter Umsetzung durch bekannte Verfahren zurückgewonnen werden, doch ist dazu eine besondere Reaktionsstufe erforderlich.

Es wurde nun gefunden, daß die benötigte Menge an Platinmetallverbindung erheblich vermindert werden kann, wenn man die Reaktion in Gegenwart von zusätzlichen anderen Oxydationsmitteln, jedoch in Abwesenheit von Trägern durchführt. Dabei soll deren Oxydationspotential über dem der angewandten Platinmetallverbindung liegen. Die erzielte Verminderung an verbrauchten Platinmetallverbindungen ist dadurch so beträchtlich, daß letzten Endes fast katalytische Mengen davon zur Durchführung der Reaktion genügen.

Oxydationsmittel, die das angegebene Oxydationspotential besitzen und auch tatsächlich in der Lage sind, Platinmetalle wieder zu den entsprechenden Verbindungen zu oxydieren, sind schon lange bekannt. In den einzelnen Platinmetalle betreffenden Bänden von »Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie« wird in den Abschnitten »Chemisches Verhalten« Sauerstoff an erster Stelle genannt, der alle feinverteilten Platinmetalle oxydiert und in Gegenwart von starken Säuren auflöst, wobei Metallsalze, wie z. B.  $MnCl_2$ , beschleunigend wirken. Ähnlich allgemeine Wirkung ist noch von den Halogenen bekannt. Andere für die Oxydation von Platinmetallen bekannte Oxydationsmittel sind auf einzelne Metalle beschränkt, wie z. B. das Kupferchlorid, das nur bei Palladium beschrieben ist. Auch andere Oxydationsmittel mit entsprechendem Oxydationspotential haben sich als geeignet erwiesen.

Als Oxydationsmittel sind z. B. geeignet: Eisen(III)- und Kupfer(II)-verbindungen, Persulfate, Halogensauerstoffsäuren bzw. deren Salze, Chromate und andere Oxometallate, Bleidioxid und andere Metalloxyde höherer Wertigkeitsstufen. Auch Mischungen von Oxydationsmitteln lassen sich verwenden.

Ein beachtlicher Vorteil der Erfindung gegenüber be-

Verfahren zur Herstellung  
von Aldehyden und Ketonen

Zusatz zur Patentanmeldung C 14967 IV b/12 o

(Auslegeschrift 1 061 767)

Anmelder:

Consortium für elektrochemische Industrie

G. m. b. H.,

München 25, Zielstattstr. 20

Dr. Jürgen Smidt, München-Solln,  
Dr. Walter Hafner, München,  
und Dr. Reinhard Jira, München-Pasing,  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

kannten Verfahren zur Oxydation von Olefinen besteht darin, daß man unter schonenden Bedingungen auch in Abwesenheit von Sauerstoff arbeiten kann. Dadurch wird die Bildung explosiver Gemische mit Sicherheit vermieden, und es können auch Umsetzungen durchgeführt werden, bei denen Olefine verwendet werden oder Carbo-  
nylverbindungen entstehen, die unter schärferen Bedingungen in unerwünschter Weise verändert werden.

Die Durchführung des Verfahrens erfolgt in der gleichen Art, wie in der Hauptpatentanmeldung beschrieben ist. Die dort angegebenen Reaktionsbedingungen gelten ebenso für die Arbeitsweise in Gegenwart von Oxydationsmitteln. Dabei ist nicht erforderlich, daß die Oxydationsmittel im Reaktionsmedium löslich sind, falls durch geeignete Maßnahmen für eine gute Durchmischung gesorgt wird. Im allgemeinen ist es vorteilhaft zur besseren Ausnutzung des Reaktionsraumes die Oxydationsmittel in großen Mengen bzw. hohen Konzentrationen anzuwenden. Eine obere Grenze besteht nur für einige besonders stark oxydierende Agenzien, die in höherer Konzentration eine Weiteroxydation des Aldehyds bzw. Ketons bewirken würden. Infolge der Verschiedenheit der einzelnen Oxydationsmittel und der unterschiedlichen Empfindlichkeit der Reaktionsprodukte kann ein allgemein geltender Wert für diese obere Grenze nicht angegeben werden. Sie ist jedoch im Einzelfall durch Versuch leicht zu ermitteln.

Das vorliegende Verfahren gestattet die definierte, selektive Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit einer oder mehreren Doppelbindungen zu den entsprechenden

Aldehyden und Ketonen unter Erhaltung der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül.

### Beispiel 1

10,7 g metallisches Palladium werden in Königswasser gelöst und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zweimal mit je 10 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und wieder vollständig eingedampft, bis kein HCl mehr entweicht. Die braunen Krusten werden nun unter Zusatz von 5 ml konzentrierter Salzsäure in 500 ml Wasser unter Erwärmen gelöst. Diese Lösung wird im folgenden als PdCl<sub>2</sub>-Lösung bezeichnet.

500 ml PdCl<sub>2</sub>-Lösung werden mit 29,4 g Kaliumbichromat und 50 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt und auf 1 l aufgefüllt.

Nun wird in einer Hydrierungsapparatur mit Äthylen unter Atmosphärendruck bei 50° C geschüttelt. Nach 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Es werden 12 g Acetaldehyd gebildet. Die Ausbeute beträgt 97% (bezogen auf umgesetztes Äthylen). Ohne den Zusatz von Kaliumbichromat werden nur 4,3 g Acetaldehyd gebildet.

### Beispiel 2

500 ml der PdCl<sub>2</sub>-Lösung werden mit 27 g Kaliumpersulfat versetzt, auf 1 l aufgefüllt.

In derselben Weise, wie im Beispiel 1 beschrieben, wird dann Äthylen zur Reaktion gebracht. In 6 Minuten werden 7,1 g Acetaldehyd gebildet. Die Ausbeute beträgt 90% (bezogen auf umgesetztes Äthylen).

### Beispiel 3

500 ml der PdCl<sub>2</sub>-Lösung werden mit 185 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O und 40 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt.

In der im Beispiel 1 beschriebenen Weise wird dann mit Äthylen unter Atmosphärendruck bei 50° C geschüttelt. In 40 Minuten werden 20 g Acetaldehyd gebildet. Die Ausbeute beträgt 95% (bezogen auf umgesetztes Äthylen).

### Beispiel 4

62,5 ml der PdCl<sub>2</sub>-Lösung werden mit 185 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O und 40 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt.

In einer Hydrierungsapparatur wird bei 50° C unter 5 atü Äthylen unter Schütteln zur Reaktion gebracht. In 10 Minuten werden 14,5 g Acetaldehyd gebildet. Die Ausbeute beträgt 92% (bezogen auf umgesetztes Äthylen).

### Beispiel 5

500 ml der PdCl<sub>2</sub>-Lösung werden mit 68,2 g CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O versetzt und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt.

In der im Beispiel 1 beschriebenen Weise wird Äthylen zur Reaktion gebracht. In 30 Minuten werden 11 g Acetaldehyd gebildet. Die Ausbeute beträgt 96% (bezogen auf umgesetztes Äthylen).

### Beispiel 6

500 ml der PdCl<sub>2</sub>-Lösung werden mit 40 g Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O versetzt und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt.

In der im Beispiel 1 beschriebenen Weise wird Äthylen zur Reaktion gebracht. In 4 Minuten werden 6 g Acetaldehyd gebildet. Die Ausbeute beträgt 97% (bezogen auf umgesetztes Äthylen).

### Beispiel 7

500 ml der Palladiumchloridlösung werden mit 33,4 g Kaliumbromat versetzt und auf 1 l aufgefüllt.

In der im Beispiel 1 beschriebenen Weise wird Äthylen umgesetzt. In 17 Minuten werden 25 g Acetaldehyd erhalten, die Ausbeute beträgt 98% (bezogen auf umgesetztes Äthylen).

### Beispiel 8

5,4 g Palladiummohr werden in einem Gemisch von 30 ml konzentrierter Salpetersäure und 25 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bis zur Bildung von weißen Nebeln eingedampft. Der Rückstand wird nun unter Zusatz von 93 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt.

In der im Beispiel 1 beschriebenen Weise wird bei 95° C Äthylen zur Reaktion gebracht. In 10 Minuten werden 15 g Acetaldehyd gebildet. Die Ausbeute beträgt 97% (bezogen auf umgesetztes Äthylen).

### Beispiel 9

500 ml der PdCl<sub>2</sub>-Lösung werden mit 71,7 g Bleidioxid und 100 ml Eisessig versetzt und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt.

In der im Beispiel 1 beschriebenen Weise wird Äthylen umgesetzt. In 6 Minuten werden 15,1 g Acetaldehyd gebildet. Die Ausbeute beträgt 98% (bezogen auf umgesetztes Äthylen).

### Beispiel 10

500 ml der PdCl<sub>2</sub>-Lösung werden mit 23 g Kaliumjodat versetzt und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt.

In einer Hydrierungsapparatur wird unter Atmosphärendruck bei 50° C ein Gemisch aus 1- und 2-Butylen umgesetzt. In 12 Minuten werden 25 g Methyläthylketon gebildet. Die Ausbeute beträgt 91% (bezogen auf umgesetztes Butylengemisch).

### Beispiel 11

9,4 g Rhodium(III)-oxydhydrat mit einem Metallgehalt von 54,7% werden in 250 ml 1n-Salzsäure unter Erwärmen gelöst, mit 54 g Kaliumpersulfat versetzt und mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt.

Diese Lösung wird in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise zum Umsatz von Äthylen verwendet. In 15 Stunden werden 6,2 g Acetaldehyd gebildet. Die Ausbeute beträgt 89% (bezogen auf umgesetztes Äthylen).

### Beispiel 12

500 ml einer nach Beispiel 11 hergestellten salzsauren Rhodium(III)-chlorid-Lösung werden ohne den Zusatz von Kaliumpersulfat in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise mit Äthylen, welches 30 Volumteile Sauerstoff enthält, bei 90° C umgesetzt. Dabei werden 2,8 l des Gasgemisches in der Stunde absorbiert und gleichzeitig 3,3 g Acetaldehyd gebildet.

### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen gemäß der deutschen Patentanmeldung C 14967 IVb/12 o, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von zusätzlichen anderen Oxydationsmitteln und in Abwesenheit von Trägern erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxydationspotential der Oxydationsmittel über dem der angewandten Platinmetallverbindung liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxydationsmittel Eisen(III)- und Kupfer(II)-verbindungen oder Persulfate oder Halogen-

sauerstoffsäuren bzw. deren Salze oder Oxometallate verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxydationsmittel Metalloxyde höherer Wertigkeitsstufen verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Reaktion benutzten Platinmetallverbindungen nach beendigter Umsetzung in einer besonderen Reaktionsstufe durch bekannte Maßnahmen zurückgewonnen werden.